



**Universidade Federal de Santa Catarina  
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas  
Departamento de Química  
Curso de Graduação em Química Bacharelado**

**DETERMINAÇÃO DIRETA DE PRATA EM AMOSTRAS  
GEOLÓGICAS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO  
ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA  
E ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE**

**INGRID MARIA DITTERT**

**FLORIANÓPOLIS / SC  
NOVEMBRO - 2006**

INGRID MARIA DITTERT

**DETERMINAÇÃO DIRETA DE PRATA EM AMOSTRAS  
GEOLÓGICAS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO  
ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA  
E ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE**

Monografia apresentada ao curso de Graduação em Química (área de concentração: Química Analítica), da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química.

**Coordenador de Estágio: Prof<sup>a</sup>. Dra. Iolanda da Cruz Vieira**

**Orientador: Prof. Dr. Adilson José Curtius**

**Co-Orientador: Daniel Lázaro Gallindo Borges**

**FLORIANÓPOLIS / SC  
NOVEMBRO - 2006**

*Aos meus pais, com amor...*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus que sempre foi o meu refúgio, e mesmo nos momentos mais difíceis me deu força para não desistir;

Meus pais, sinônimos de exemplo e compreensão, que sempre me aconselharam e apoiaram minhas decisões;

Meus irmãos, pela amizade e carinho;

Marcelo, pela compreensão, paciência, carinho e amor;

Prof. Adilson, meu orientador, pelo apoio e oportunidade para o desenvolvimento deste trabalho;

Daniel, amigo, companheiro, pelos valiosos ensinamentos e inúmeras colaborações nesse trabalho;

Fábio, sempre disposto em ajudar, e aos demais amigos do Laboratório de espectrometria atômica e massa: Tatiane, Daiane T., Mirela, Tatiana, Daine, Jairo, Mariana, Anderson, Eduardo e Luciano;

Aos amigos de curso, Elaine, Geórgia e em especial Michelle e Ismael.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	vii
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	iv
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	v
<b>ÍNDICE DE ABREVIATURAS</b> .....	vi
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	6
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	7
3.1. Instrumentação .....	7
3.2. Reagentes e materiais de referência .....	8
3.3. Procedimento.....	9
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	10
4.1. Curvas de temperatura de pirólise .....	10
4.2. Correção para Eventos Contínuos.....	12
4.3. Correção por mínimos quadrados .....	14
4.4. Resultados .....	18
4.5. Parâmetros de mérito .....	20
<b>5. CONCLUSÃO</b> .....	21
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	22

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. ....	3
<b>Figura 2.</b> Curvas de temperatura de pirólise para solução aquosa e amostras sólidas de TILL-1 (solo), MESS-3 (sedimento), WMG-1(rocha) e solução aquosa contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ag. ....	10
<b>Figura 3.</b> Sobreposição de sinais transientes no pixel central (328,068 nm) para Ag em solução aquosa, no sedimento PACS-2 e rochas WMG-1 e WMS-1, na temperatura de atomização de 1900 °C. ....	11
<b>Figura 4.</b> (a) Sinal transiente no pixel central (328,068 nm) para a amostra de solo TILL-1, com temperatura de pirólise de 300 °C, com (linha preta) e sem (linha vermelha) correção para eventos contínuos, (b) sinal transiente no pixel central para a amostra de minério de sulfeto WMS-1, com temperatura de pirólise de 300 °C, com (linha preta) e sem (linha vermelha) correção para eventos contínuos. ....	13
<b>Figura 5.</b> (a) Espectro tridimensional obtido para o minério de enxofre WMS-1 em temperatura de pirólise de 900 °C e atomização em 2300 °C (b) Espectro a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$ , na região de 328,068 nm, na temperatura de atomização de 2300 °C (c) Espectro tridimensional da amostra WMS-1, em 328,068 nm, obtido após LSBC. ....	15
<b>Figura 6.</b> Espectro obtido para WMS-1 na região da linha secundária, em 338,289 nm. A linha pontilhada vermelha representa o pixel central. ....	16
<b>Figura 7.</b> (a) Espectro tridimensional obtido para a amostra de minério de sulfeto WMS-1, na linha secundária, $338,289 \text{ nm} \pm 0,26 \text{ nm}$ , na temperatura pirólise de 900 °C e atomização 2300 °C (b) Espectro a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$ , na região de $338,289 \text{ nm} \pm 0,26 \text{ nm}$ , na temperatura de atomização de 2300 °C (c) Espectro tridimensional da amostra WMS-1, em 338,289 nm, obtido após LSBC .....	17

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Programa de temperaturas do forno de grafite para a determinação de Ag em amostras geológicas. ....	8
<b>Tabela 2.</b> Resultados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtidos para Ag em amostras de referência de solos e sedimentos por SS-HR-CS AAS, utilizando calibração com padrões aquosos.....	18
<b>Tabela 3.</b> Resultados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtidos para Ag em amostras de referência de rochas e minérios, na linha principal, em 328,068 nm, por SS-HR-CS AAS....	19
<b>Tabela 4.</b> Resultados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtidos para Ag em amostras de referência de rochas e minérios, na linha secundária em 338,289 nm, utilizando calibração com material de referência sólido.....	19
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros de mérito para a determinação de prata utilizando calibração com padrões aquosos por SS-HR-CS AAS, na temperatura de pirólise de 800 °C e atomização de 1900 °C, em 328,068 nm. ....	20
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros de mérito para a determinação de prata em rochas e minérios por SS-HR-CS AAS utilizando calibração sólida, com a amostra WPR-1, em 328,068 nm e WMG-1, em 338,289 nm, com temperatura de atomização de 2100 °C. ....	20

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

**AAS:** Espectrometria de absorção atômica (atomic absorption spectrometry)

**CCD:** Dispositivo de carga acoplada (charge coupled device)

**DEMON:** Monocromador duplo echelle (double-echelle monochromator)

**F AAS:** Espectrometria de absorção atômica em chama (flame atomic absorption spectrometry)

**GF AAS:** Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (graphite furnace atomic absorption spectrometry)

**HR-CS AAS:** Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry)

**LOD:** Limite de detecção (limit of detection)

**LS:** Fonte de linha (line source)

**LS AAS:** Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (line source atomic absorption spectrometry)

**LSBC:** Correção de fundo por mínimos quadrados (least-squares background correction)

**R:** coeficiente de correlação linear

**S/N:** Razão sinal/ruído (signal-to-noise ratio)

**SS:** Amostragem direta de sólidos (solid sampling)

**SS-GF AAS:** Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com amostragem direta de sólidos (solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry)

**SS-HR-CS AAS:** Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com amostragem direta de sólidos (solid sampling high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry)

**THGA:** Tubo de grafite aquecido transversalmente (transversely heated graphite atomizer)



## RESUMO

Foi desenvolvido um método para a determinação de prata em materiais geológicos, como solos, sedimentos, rochas e minérios, utilizando a análise direta das amostras sólidas e quantificação por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. As amostras foram moídas em moinho de bolas e massas variando de 0,1 a 2,0 mg foram pesadas sobre plataformas de grafite pirolítico e inseridas diretamente no forno de grafite. Na análise de solos e sedimentos, as temperaturas de pirólise e atomização foram otimizadas em 800 °C e 1900 °C, respectivamente, sendo a calibração efetuada com padrões aquosos, visto que o comportamento do analito em solução aquosa e nas amostras mostrou-se semelhante, em adição à ausência de interferências. Para a determinação de prata em rochas e minérios, entretanto, resultados mais concordantes foram obtidos quando efetuada calibração com um material de referência sólido, visto que nestas amostras a matriz exerce considerável efeito de retardamento de liberação do analito para a fase vapor, requerendo o uso de uma temperatura de atomização de 2100 °C. Sob estas condições, entretanto, observou-se o surgimento de um fundo estruturado que acompanha o sinal analítico, embora com influência negligenciável. Com o uso de uma temperatura de atomização de 2300 °C, a intensidade do fundo estruturado é maior, então, a calibração também foi efetuada nesta temperatura, a fim de estudar o seu comportamento. Assim, foi gerado um espectro de referência através da inserção de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a fim de produzir o espectro de SH, já que nestas amostras há alta concentração de enxofre. Este espectro foi subtraído do espectro das amostras utilizando um algoritmo de mínimos quadrados. Para estas amostras, a temperatura de pirólise foi otimizada em 900 °C. As análises foram efetuadas na linha principal em 328,068 nm e na linha secundária, em 338,289 nm, onde a magnitude do fundo estruturado é maior. Limite de detecção ( $3\sigma$ ) de  $0,002 \mu\text{g g}^{-1}$  foi encontrado para as amostras na linha principal e  $0,008 \mu\text{g g}^{-1}$  na linha secundária. O procedimento mostrou-se bastante rápido e sensível, verificado nos baixos limites de detecção, e resultados concordantes com os valores informados ou certificados.

## 1. INTRODUÇÃO

A prata é um dos elementos de menor abundância da crosta terrestre. Trata-se de um metal nobre, de grande interesse econômico e uso significativo, o que é responsável por sua disseminação no meio ambiente. Os efeitos tóxicos decorrentes da presença de prata para seres humanos ainda não são muito conhecidos, mas sabe-se que exerce efeito acumulativo em espécies aquáticas de plantas e animais, onde exerce um papel relevante de toxicidade, sendo freqüentemente listado como um dos principais poluentes do meio ambiente.<sup>1</sup> A determinação de prata e de metais do grupo da platina em várias amostras, como em materiais geológicos, sempre foi de grande importância e seu estudo bastante dificultoso, pois geralmente envolve complicados procedimentos analíticos,<sup>2-7</sup> usualmente requerendo o uso de reagentes corrosivos e perigosos, uma vez que se trata de materiais de difícil dissolução.

Neste sentido, a análise direta de amostras sólidas (SS) apresenta-se como um procedimento extremamente atrativo para a determinação de metais nobres como a prata em materiais geológicos, basicamente devido a suas vantagens que incluem a rápida obtenção de resultados, o alto poder de detecção devido à ausência de diluição da amostra e um baixo risco de perda e contaminação, uma vez que a manipulação e pré-tratamento são reduzidos a níveis mínimos.<sup>8,9</sup> A SS contribui ainda, com a “Química verde”, já que há redução na produção de resíduos tóxicos ou corrosivos. A análise direta de sólidos também tem suas limitações, como a dificuldade em manusear e introduzir pequenas quantidades de amostra; dificuldade de calibração, uma vez que pode ser necessário utilizar padrões sólidos de composição similar às amostras a serem analisadas; e a possível imprecisão dos resultados devido à heterogeneidade natural das amostras, requerendo um amplo número de repetitivas determinações.<sup>8</sup> A amostragem direta de sólidos tem sido aplicada na determinação de Cr,<sup>10,11</sup> Cd e Mn,<sup>11</sup> em amostras biológicas; Cd, Cu e Pb em carvão mineral;<sup>12</sup> Hg em amostras ambientais;<sup>13</sup> As<sup>14</sup> e Tl<sup>15</sup> em sedimentos, bem como P em materiais plásticos.<sup>16</sup>

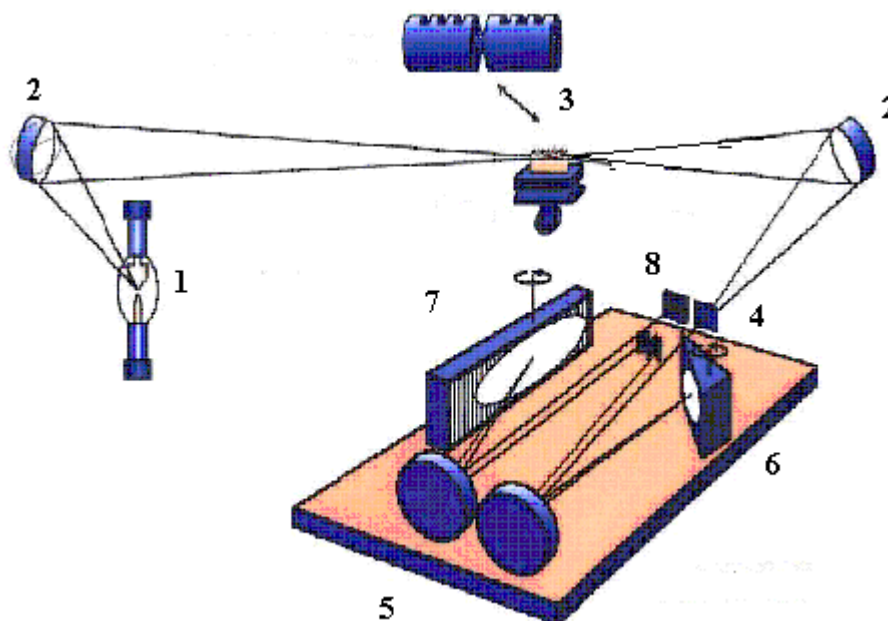
Alguns trabalhos têm descrito a determinação de prata utilizando como técnica a espectrometria de absorção atômica em chama<sup>17-19</sup> e a

espectrometria de absorção atômica em forno de grafite,<sup>20,21</sup> onde utilizam equipamentos de AAS com fontes de linha.

A espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (LS AAS) utiliza como fonte de radiação lâmpadas específicas para cada elemento, o que torna a técnica altamente seletiva e dispensa o uso de monocromadores de alta resolução, apresentando ainda outras vantagens, como o desenho relativamente simples e barato e número reduzido de interferências espectrais ocasionadas por sobreposição de linhas de outros elementos.<sup>22,23</sup> Entre as limitações inerentes à LS AAS, a mais freqüentemente mencionada é o fato de ser uma técnica que determina apenas um elemento por vez, o que torna o procedimento relativamente tedioso se um grande conjunto de elementos deve ser determinado em um conjunto de amostras. Além disso, esta técnica requer uma coleção de lâmpadas (em geral, uma para cada analito), que têm suas vidas úteis limitadas. Entretanto, certamente a maior limitação desta técnica tem sido o fato de a absorção ser medida apenas sobre intervalos espectrais consideravelmente estreitos, correspondentes à largura da linha atômica emitida pela fonte de radiação, o que restringe consideravelmente a informação disponível sobre o ambiente espectral. Entretanto, a absorção medida na linha atômica pode ser causada não somente por absorção atômica, mas também pelo fundo causado pelos constituintes da matriz.<sup>22,24</sup>

Como a análise direta de amostras sólidas em materiais geológicos se torna dificultosa aumentando o risco de ocorrer interferências espectrais, uma vez que grandes quantidades de matriz são introduzidas no atomizador, o uso de uma instrumentação moderna ajuda a reduzir estes efeitos.

Neste sentido, propõe-se a utilização da inovadora técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), que constitui uma redefinição da técnica de AAS tradicionalmente conhecida, sendo especialmente útil na análise de amostras complexas. A Figura 1 traz uma representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua.



**Figura 1.** Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS). No esquema, têm-se: (1) lâmpada de arco curto de Xe; (2) espelhos elipsoidais focalizadores; (3) atomizador (chama ou forno de grafite); (4) fenda de entrada; (5) espelhos parabolóides; (6) prisma; (7) rede echelle e (8) detector CCD.

Devido à elevada intensidade de emissão fornecida por uma lâmpada de arco curto de Xe, há uma elevada razão sinal/ruído, emitindo radiação numa faixa contínua entre 190 e 850 nm. A lâmpada é operada a uma potência de 300 W, e é constituída por dois eletrodos de tungstênio com uma distância de 1 mm entre eles. A intensidade de emissão, desta forma, excede a de uma lâmpada de cátodo oco em 1 a 3 ordens de magnitude. Embora os arcos sejam instáveis, seu posicionamento é ativamente corrigido por um sistema controlado por computador que move um espelho, garantindo que o feixe de radiação esteja constantemente incidindo no centro do atomizador e, portanto, na fenda de entrada do monocromador.<sup>22</sup>

A radiação incidente, após passagem pelo volume de absorção, é dirigida ao monocromador duplo de alta resolução, onde incidirá em um prisma, pré-dispersor da radiação, e uma rede de difração echelle, que fornece a alta resolução do intervalo espectral selecionado.<sup>22, 25,26</sup>

Por fim, a radiação emitida e transmitida, após o processo de separação, atinge o detector que é constituído por arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) - o que permite avaliar toda vizinhança da linha analítica em

uma faixa de aproximadamente 0,4 nm. Com isso, três modos de visualização de dados em HR-CS AAS são possíveis: (i) sinal transiente (absorvância *versus* tempo), (ii) absorvância integrada em função do comprimento de onda, e (iii) espectro tridimensional, que mostra a absorvância como função do tempo e do comprimento de onda.

O sistema possui ainda um incomparável sistema de correção de fundo, capaz de corrigir automaticamente para eventos contínuos, permitindo ainda a separação temporal e/ou espacial entre fundo e sinal atômico. Adicionalmente, para casos onde há sobreposição espacial e espectral, é possível armazenar espectros de referência para efetuar a correção de fundo com o uso de um algoritmo de mínimos quadrados.<sup>22,23</sup> Os princípios, vantagens e aspectos de HR-CS AAS têm sido discutidos em vários trabalhos,<sup>27-30</sup> dentre as quais se destacam:

- uso de uma única fonte de radiação para todos elementos cuja determinação é possível por AAS;
- melhora na razão S/N devido à alta intensidade de emissão da lâmpada de arco curto de Xe;
- toda a região espectral na vizinhança da linha analítica torna-se visível, permitindo obter muito mais informações, por exemplo, a respeito do fundo, indisponíveis em aparelhos convencionais de AAS;
- correção simultânea do fundo nas proximidades da linha analítica;
- possibilidade de armazenar espectros de referência de absorção de fundo causada por moléculas com estrutura fina, para subtração do espectro da amostra através de um algoritmo de mínimos quadrados;
- melhor desempenho analítico na determinação de elementos traço em amostras complexas.

Publicações recentes utilizando SS e HR-CS GF AAS demonstram a determinação de Cd,<sup>31</sup> Tl<sup>32</sup> e Pb<sup>33</sup> em carvão, bem como a determinação de Co em amostras biológicas.<sup>34</sup> Os resultados obtidos para estas determinações foram concordantes com os valores certificados para os materiais de referência

analisados empregando calibração com padrões aquosos, ou seja, sob condições otimizadas as determinações procederam livre de interferências.

## **2. OBJETIVOS**

O propósito do presente trabalho é desenvolver um método rápido, sensível e confiável para determinar prata em materiais geológicos, que inclui a análise de minérios, rochas, solos e sedimentos, utilizando a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite e a análise direta das amostras sólidas.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Instrumentação

Foi utilizado um protótipo de HR-CS AAS para todas as análises, desenvolvido no ISAS, Berlim, baseado no modelo Vario 6 AAS (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), que utiliza uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão operando em modo *hot spot* cuja emissão compreende a faixa contínua entre 190 a 850 nm, numa potência de 300 W. O espectrômetro dispõe de um monocromador *double-echelle* (DEMON) de alta resolução, permitindo a obtenção de largura espectral de 2,7 pm/pixel, em 328,068 nm e 2,6 pm/pixel, em 338,289 nm. O detector é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) com 512 pixels, atuando como 512 detectores independentes. Tubos de grafite aquecidos transversalmente (THGA) com recobrimento pirolítico e plataformas para amostragem sólida (SS) de grafite pirolítico foram utilizados para fazer as análises. Microbalança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha) foi utilizada para as pesagens das amostras. O acessório manual para amostragem sólida SSA-5 (Analytik Jena) foi utilizado para inserir a plataforma no tubo de grafite. Os comprimentos de onda selecionados foram 328,068 nm, a linha mais sensível, e 338,289 nm, uma linha secundária, com cerca de 50% da sensibilidade da linha principal. Volumes de 10 µL a 30 µL das soluções de calibração foram injetados diretamente sobre as plataformas SS. Argônio (99,996%, White Martins, São Paulo) foi utilizado como gás de proteção e de purga. O programa de temperatura do forno de grafite é mostrado na Tabela 1.



**Tabela 1.** Programa de temperaturas do forno de grafite para a determinação de Ag em amostras geológicas.

Etapa	Temperatura / °C	Rampa / °C s <sup>-1</sup>	Permanência / s	Ar / L min <sup>-1</sup>
Secagem	130	10	5, 10 <sup>a</sup>	2,0
Pirólise	800 <sup>b</sup> /900 <sup>c</sup>	50	25	2,0
Atomização	1900 <sup>b</sup> /2100 <sup>c</sup>	3000	5	0
Limpeza	2300	1000	3	2,0

<sup>a</sup> Tempo de permanência de 10 s foi utilizado para os padrões aquosos

<sup>b</sup> Análise de solos e sedimentos

<sup>c</sup> Análise de rochas e minérios

### 3.2. Reagentes e materiais de referência

Os reagentes empregados possuíam no mínimo grau analítico de pureza. Água desionizada em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) a uma resistividade de 18,2 MΩ cm, foi utilizada. HNO<sub>3</sub> (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi bi-distilado abaixo da temperatura de ebulição em destiladores de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha) Para a geração artificial do fundo, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) foram utilizados sem purificação prévia. O método foi validado utilizando como materiais de referência as amostras de solos TILL-1 e TILL-2 Geochemical Soil (CANMET, Ottawa, OT, Canadá) e sedimentos NIST-2702 Marine Sediment (National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, MA, EUA), PACS-2 Marine Sediment (National Research Council Canadá, Ottawa, OT, Canadá) e MESS-3 Marine Sediment (National Research Council Canada). Para a análise de rochas e minérios, as amostras de referência utilizadas foram WMS-1 Massive Sulphide (CANMET), WMG-1 Mineralized Gabbro (CANMET), TDB-1 Diabase Rock (CANMET), JG-2 Granite (Geological Survey of Japan) e JB-1a Basalt (Geological Survey of Japan). A calibração sólida foi realizada com a amostra de referência WPR-1 Altered Peridotite (CANMET).

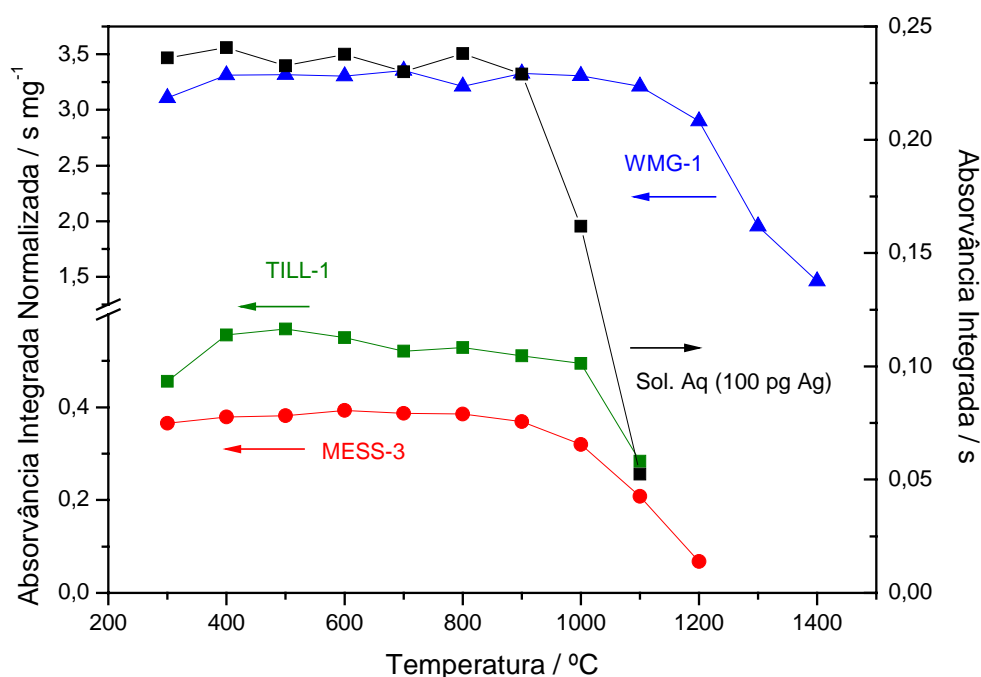
### 3.3. Procedimento

A análise das amostras sólidas teve início com a moagem em moinho de bolas, seguida da passagem por peneira de poliéster para diâmetro da partícula  $\leq 77 \mu\text{m}$ . A diminuição do tamanho das partículas é feita com o objetivo de melhorar a homogeneidade e a aumentar a relação entre a área superficial e o volume da amostra. Depois de moída, alíquotas de 0,1 a 2,0 mg da amostra foram pesadas em microbalança diretamente sobre plataformas de grafite pirolítico para amostragem de sólidos (SS) e inseridas no tubo de grafite com o acessório SSA-5. Para calibração contra padrões aquosos, soluções com concentrações de 1 a  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ag em meio acidificado com  $\text{HNO}_3$  0,5% v/v foram utilizadas. Volumes de 10 a  $30 \mu\text{L}$  destas soluções foram injetados diretamente sobre plataformas SS. A calibração sólida foi efetuada pesando-se massas crescentes das amostras de referência WPR-1, em 328,068 nm, e WMG-1, em 338,289 nm. O fundo foi gerado a partir da injeção de  $20 \mu\text{L}$  de uma solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $30 \text{ g L}^{-1}$ ) sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como superfície catalisadora, inserido diretamente na plataforma.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Curvas de temperatura de pirólise

As curvas de pirólise mostradas na Figura 2 foram estabelecidas utilizando materiais de referência e solução aquosa contendo  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ag.

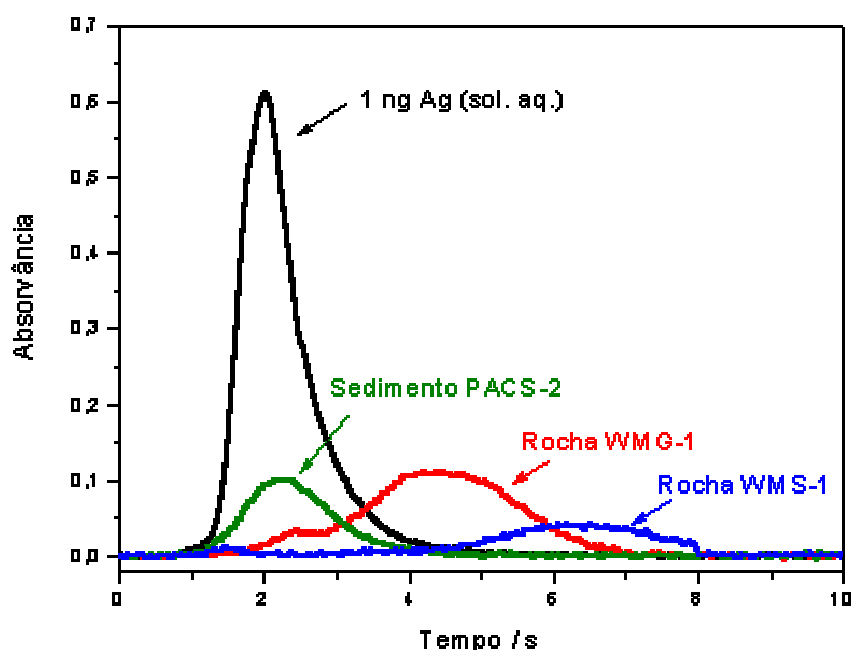


**Figura 2.** Curvas de temperatura de pirólise para solução aquosa e amostras sólidas de TILL-1 (solo), MESS-3 (sedimento), WMG-1(rocha) e solução aquosa contendo  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ag.

As curvas mostram que a matriz das amostras sólidas reduz a volatilidade da Ag, permitindo o uso de uma temperatura 100  $^{\circ}\text{C}$  maior para as amostras de solos e sedimentos em relação à solução aquosa. Enquanto que para a amostra de rocha o sinal se mantém até 1200  $^{\circ}\text{C}$ , pois nessas amostras há grandes concentrações de enxofre e fósforo, que podem estar atuando como modificadores químicos. Devido ao melhor perfil do sinal analítico apresentado na temperatura de pirólise de 800  $^{\circ}\text{C}$ , esta foi selecionada, bem como uma temperatura de atomização de 1900  $^{\circ}\text{C}$  foi utilizada para todas as

análises de solos e sedimentos. Para a análise de rochas e minérios, 900 °C foi a temperatura de pirólise utilizada. Em ambos os casos, as análises foram efetuadas sem o uso de modificadores químicos.

Na otimização da temperatura de atomização, verificou-se que as amostras de rochas e minérios requerem o uso de uma temperatura maior, devido aos efeitos causados pela matriz na liberação do analito para a fase vapor, como pode ser visto na Figura 3, onde foi utilizada temperatura de atomização de 1900 °C para todas as amostras e solução aquosa. Percebe-se que o sinal para Ag no sedimento segue o mesmo perfil temporal de absorção que o sinal para solução aquosa, já as amostras de rocha apresentam uma liberação mais lenta do analito para a fase vapor, ocasionando o alargamento do sinal.

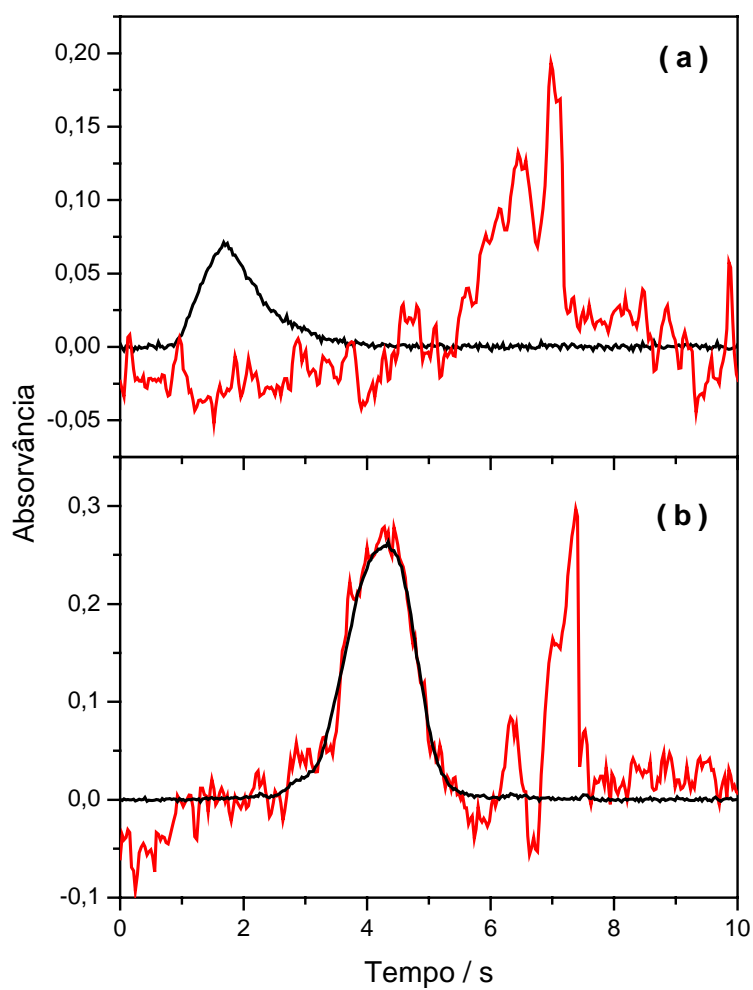


**Figura 3.** Sobreposição de sinais transientes no pixel central (328,068 nm) para Ag em solução aquosa, no sedimento PACS-2 e rochas WMG-1 e WMS-1, na temperatura de atomização de 1900 °C.

Devido a isso, foi possível a calibração aquosa para solos e sedimentos, enquanto que para rochas e minérios, somente o uso de um material de referência sólido permitiu obter similaridade cinética na liberação do analito para a fase vapor, como será discutido na seção 4.4.

## 4.2. Correção para Eventos Contínuos

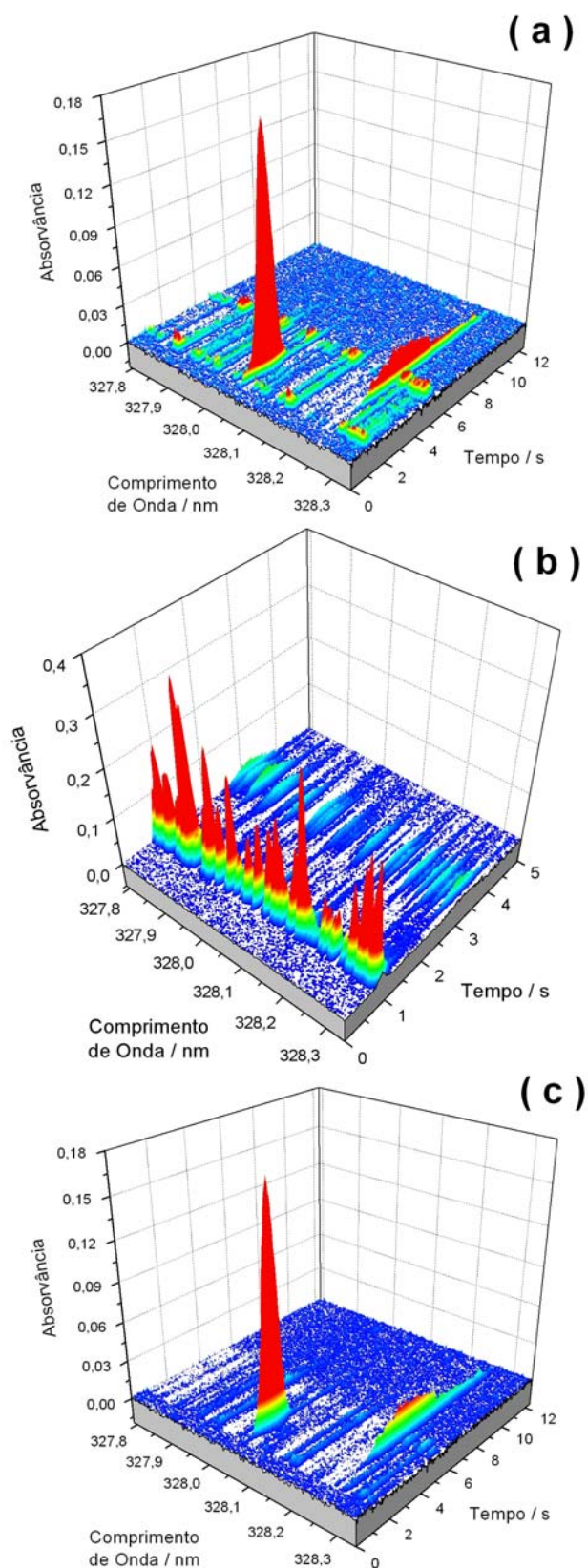
As Figuras 4a e 4b demonstram a grande eficiência do HR-CS AAS, que corrige automaticamente para eventos contínuos, ou seja, eventos que afetam de maneira similar todos os pixels do detector, como flutuações de intensidade da lâmpada e espalhamento de radiação causado por componentes da matriz. Pela Figura 4a, em temperatura de pirólise de 300 °C percebe-se que sem essa correção não seria possível a distinção entre o sinal e o ruído para a análise dos solos e sedimentos. A Figura 4b, também após etapa de pirólise de 300 °C mostra o sinal transiente para a amostra de minério WMS-1 com (linha preta) e sem (linha vermelha) correção para eventos contínuos, onde o sinal transiente torna-se perfeitamente visível. Mesmo com o uso de temperaturas baixas de pirólise, onde os componentes da matriz são vaporizados na etapa de atomização, não há fundo precedendo o sinal atômico causado por espalhamento de radiação por partículas. Este tipo de espalhamento é considerado não-específico (espalhamento de Rayleigh), sendo inversamente proporcional ao comprimento de onda na quarta potência. Em adição, a matriz predominantemente inorgânica das amostras geológicas requer temperaturas mais elevadas que as utilizadas na atomização para serem vaporizadas. Isto significa que possivelmente não há uma quantidade grande de partículas vaporizadas durante a etapa de atomização, mesmo após pirólise com temperatura baixa (300 °C), o que é também evidenciado pela quantidade razoável de material sólido remanescente na plataforma SS após cada ciclo de temperatura.



**Figura 4.** (a) Sinal transiente no pixel central (328,068 nm) para a amostra de solo TILL-1, com temperatura de pirólise de 300 °C, com (linha preta) e sem (linha vermelha) correção para eventos contínuos, (b) sinal transiente no pixel central para a amostra de minério de sulfeto WMS-1, com temperatura de pirólise de 300 °C, com (linha preta) e sem (linha vermelha) correção para eventos contínuos.

### 4.3. Correção por mínimos quadrados

Em altas temperaturas de atomização, para as amostras de rochas e minérios, há o aparecimento de fundo estruturado, como mostra a Figura 5a. Sabe-se tratar-se da molécula de SH, que apresenta um espectro de excitação eletrônica com estrutura rotacional fina na mesma região da Ag.<sup>26</sup> Sendo assim, foram efetuados estudos em duas temperaturas de atomização 2100 °C e 2300 °C para essas amostras, pois embora maior sensibilidade seja obtida com temperatura de atomização em 2100 °C, a magnitude do fundo estruturado é notadamente maior com o uso de temperaturas de atomização mais elevadas. Desta forma, com o intuito de investigar a influência e origem do fundo estruturado, a análise com SS-HR-CS AAS foi efetuada também com a temperatura de atomização de 2300 °C. Assim, foi gerado um espectro de referência a partir de sulfato de amônio na presença alumina que age como superfície catalisadora. Este espectro está representado na Figura 5b.



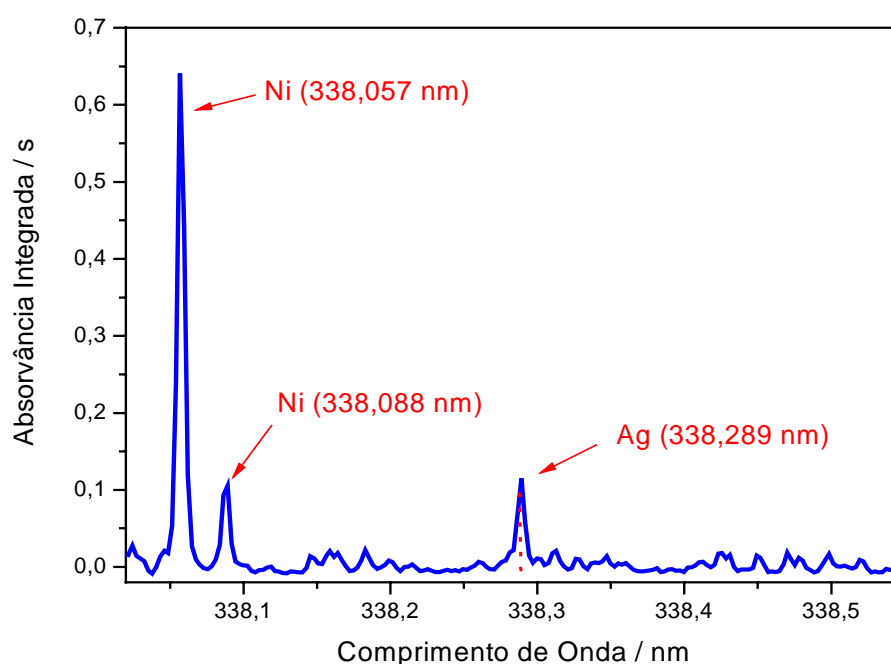
**Figura 5.** (a) Espectro tridimensional obtido para o minério de enxofre WMS-1 em temperatura de pirólise de 900 °C e atomização em 2300 °C (b) Espectro a partir de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , na região de 328,068 nm, na temperatura de atomização de 2300 °C (c) Espectro tridimensional da amostra WMS-1, em 328,068 nm, obtido após LSBC.



Os espectros obtidos nas análises foram então, “subtraídos” deste espectro através da correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC); o resultado está representado na Figura 5c.

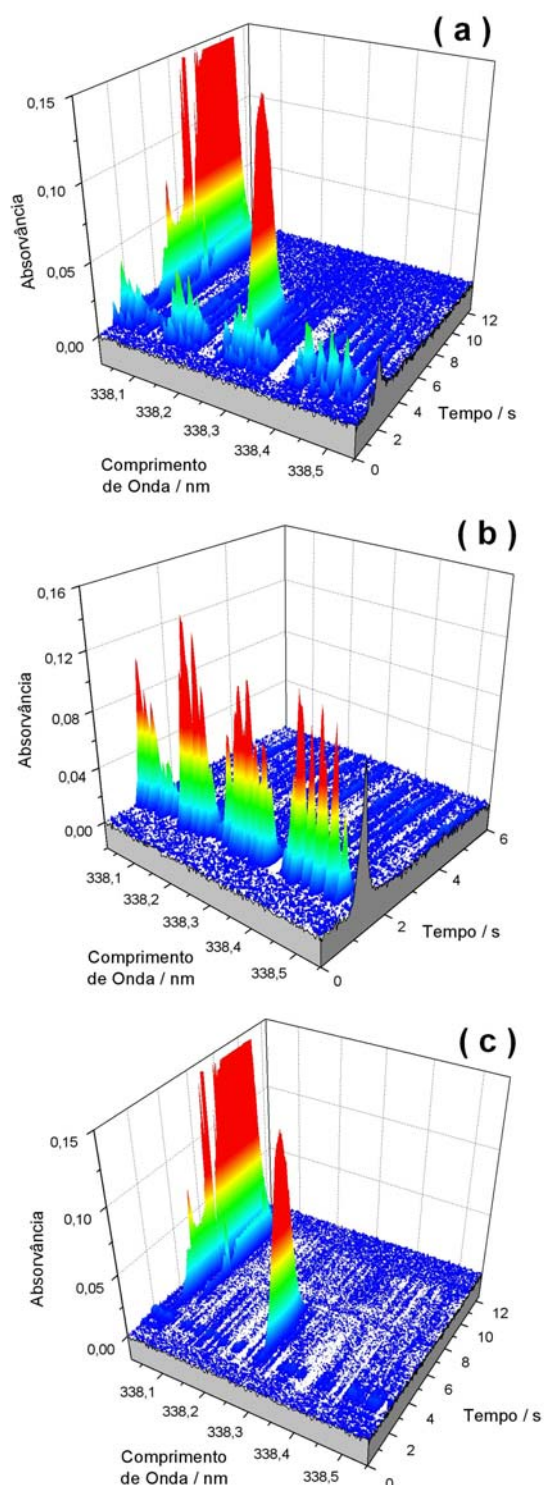
Devido à possibilidade de visualização de todo ambiente espectral, foram realizados também estudos numa linha secundária da prata, em 338,289 nm, com cerca de 50% da sensibilidade da linha principal, devido à maior intensidade do fundo nessa região.

Analizando a linha secundária, percebe-se o aparecimento de duas linhas secundárias de níquel, em 338,057 e 338,088 nm, que está apresentado bidimensionalmente na Figura 6 e o espectro tridimensional mostrado na Figura 7a. Isso se deve ao HR-CS AAS, que permite a visualização de todo ambiente espectral.



**Figura 6.** Espectro obtido para WMS-1 na região da linha secundária, em 338,289 nm. A linha pontilhada vermelha representa o pixel central.

O espectro de referência do fundo também foi gerado na linha secundária e está demonstrado na Figura 7b. O resultado, após correção LSBC, é mostrado na Figura 7c.



**Figura 7.** (a) Espectro tridimensional obtido para a amostra de minério de sulfeto WMS-1, na linha secundária,  $338,289 \text{ nm} \pm 0,26 \text{ nm}$ , na temperatura pirólise de  $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e atomização  $2300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (b) Espectro a partir de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , na região de  $338,289 \text{ nm} \pm 0,26 \text{ nm}$ , na temperatura de atomização de  $2300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (c) Espectro tridimensional da amostra WMS-1, em  $338,289 \text{ nm}$ , obtido após LSBC.

O sucesso obtido após LSBC permitiu verificar que a molécula causadora do fundo estruturado contém, de fato, enxofre, correspondendo à molécula de SH.<sup>26</sup>

#### 4.4. Resultados

Para as amostras de solos e sedimentos foi possível calibração contra padrões aquosos, devido ao mesmo comportamento cinético apresentado para o sedimento e para a solução aquosa, como pode ser visto na Figura 3, e também devido à ausência de interferência. Os resultados apresentados foram satisfatórios, de acordo com *t-Student* para um nível de confiança de 95%, com baixos desvios em relação aos valores informados para as cinco amostras de solos e sedimentos analisadas, como pode ser verificado na Tabela 2. As amostras analisadas não apresentam valores certificados, exceto PACS-2 e MESS-3.

**Tabela 2.** Resultados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtidos para Ag em amostras de referência de solos e sedimentos por SS-HR-CS AAS, utilizando calibração com padrões aquosos.

Amostra	Valor Informado	Valor Obtido
NIST - 2702	$0,622 \pm 0,078$	$0,580 \pm 0,027$
PACS - 2	$1,22 \pm 0,14^a$	$1,03 \pm 0,15$
MESS - 3	$0,18 \pm 0,02^a$	$0,16 \pm 0,01$
TILL - 1	$0,2^b$	$0,21 \pm 0,02$
TILL - 2	$0,2^b$	$0,26 \pm 0,09$

<sup>a</sup> Valores certificados

<sup>b</sup> Informado como conteúdo passível de extração em  $\text{HNO}_3$

Para a análise das amostras de rochas e minérios foi efetuada calibração com padrões aquosos e calibração com material de referência sólido em duas temperaturas de atomização (2100 °C e 2300 °C). Os valores obtidos estão em boa concordância com os valores informados de acordo com *t-Student* para um intervalo de confiança de 95%, e estão expostos na Tabela 3. Com a calibração com material de referência sólido foram obtidos resultados mais próximos dos valores de referência que os obtidos para a calibração com padrões aquosos nas duas temperaturas. Isso se deve ao perfil diferenciado para estas amostras na atomização da prata, pois como já discutido

anteriormente, a matriz destas amostras exerce uma maior influência, retardando a liberação do analito para a fase vapor. Apenas para a amostra TDB-1 foram encontrados resultados aproximadamente 50% menores em relação ao valor informado.

**Tabela 3.** Resultados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtidos para Ag em amostras de referência de rochas e minérios, na linha principal, em 328,068 nm, por SS-HR-CS AAS.

Amostra	Valor Informado	Valor Obtido			
		Calibração com material de referência sólido		Calibração com padrões aquosos	
		2100 °C	2300 °C	2100 °C	2300 °C
WMS-1	$2,3 \pm 0,5$	$2,0 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,1$
WMG-1	$2,7 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,2$
TDB-1	0,5	$0,22 \pm 0,04$	$0,25 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,04$	$0,20 \pm 0,03$
JG-2	0,019	$0,019 \pm 0,030$	$0,019 \pm 0,009$	-	-
JB-1a	0,041	$0,040 \pm ,002$	$0,040 \pm 0,004$	-	-

Os resultados encontrados para a linha secundária estão expostos na Tabela 4, onde é possível verificar que os valores obtidos estão concordantes com os valores informados, provando, assim, a possibilidade de quantificação de elementos em linhas menos sensíveis, facilitando a análise de amostras com altas concentrações de analito. O procedimento permitiria efetuar, em princípio, a determinação simultânea de Ag e Ni; entretanto, não foi possível a análise multielementar simultânea devido às altas concentrações de níquel presente nas amostras.

**Tabela 4.** Resultados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtidos para Ag em amostras de referência de rochas e minérios, na linha secundária em 338,289 nm, utilizando calibração com material de referência sólido.

Amostra	Valor Informado	Valor Obtido
WMS-1	$2,3 \pm 0,5$	$2,2 \pm 0,1$
WPR-1	$0,7 \pm 0,2$	0,6
TDB-1	0,5	0,2
JG-2	0,019	$0,023 \pm 0,003$
JB-1a	0,041	$0,041 \pm 0,004$

#### 4.5. Parâmetros de mérito

Os parâmetros de mérito se encontram nas Tabelas 5 e 6 para calibração com padrões aquosos e para calibração com amostras de referência sólidas, respectivamente.

**Tabela 5.** Parâmetros de mérito para a determinação de prata utilizando calibração com padrões aquosos por SS-HR-CS AAS, na temperatura de pirólise de 800 °C e atomização de 1900 °C, em 328,068 nm.

Inclinação (s pg <sup>-1</sup> )	0,00211
Coeficiente de correlação linear (R)	0,9980
Limite de Detecção (µg g <sup>-1</sup> )	0,002

Os valores encontrados demonstram que o procedimento é bastante sensível, em grande parte devido à ausência de diluição da amostra, com um limite de detecção ao nível de ng g<sup>-1</sup>. O limite de detecção (LOD) foi calculado a partir de três vezes o desvio padrão, obtido de 10 leituras da plataforma vazia, dividido pela inclinação da curva de calibração obtida, calculado para a massa de 1,0 mg. A massa característica encontrada para a calibração aquosa foi de 2,1 pg e para a calibração sólida foi de 3,5 pg linha principal e 7,0 pg para a linha secundária, sendo estes valores comparáveis ao valor informado na literatura que é de 3 pg.<sup>26</sup> Bons coeficientes de correlação (>0,99) foram obtidos.

**Tabela 6.** Parâmetros de mérito para a determinação de prata em rochas e minérios por SS-HR-CS AAS utilizando calibração sólida, com a amostra WPR-1, em 328,068 nm e WMG-1, em 338,289 nm, com temperatura de atomização de 2100 °C.

	328,068 nm	338,289 nm
Inclinação (s pg <sup>-1</sup> )	0,00127	0,000639
Coeficiente de correlação linear (R)	0,99926	0,99929
Limite de Detecção (µg g <sup>-1</sup> )	0,002	0,008

## 5. CONCLUSÃO

O procedimento mostrou-se bastante eficaz, sensível, rápido e seguro, verificado nos baixos limites de detecção obtidos, bem como valores concordantes com os valores certificados e informados para as amostras analisadas. A calibração com padrões aquosos mostrou-se efetiva para a análise de solos e sedimentos, pois estas amostras apresentaram o mesmo perfil de liberação do analito para a fase vapor que as soluções aquosas e sob condições otimizadas a análise procedeu sob ausência de interferências. Para rochas e minérios, entretanto, a calibração com material de referência sólido mostrou-se mais eficiente, produzindo resultados mais concordantes, devido ao diferente comportamento cinético de liberação do analito para a fase gasosa apresentado pelas amostras sólidas e solução aquosa. Para essas amostras, a calibração aquosa levou a resultados menores do que os valores informados, provavelmente devido ao efeito da matriz na atomização do analito. Apenas para a amostra TDB-1 foram encontrados resultados aproximadamente 50% dos valores informados. O uso de uma maior temperatura de atomização auxiliou na identificação da molécula causadora do fundo estruturado, já que após a correção por mínimos quadrados verificou-se que o espectro correspondia à molécula de SH. Este procedimento é certamente extensível à determinação de outros elementos em outros materiais. Como perspectivas futuras, a determinação de prata será realizada com outras metodologias de preparo da amostra, como dissolução total da amostra, análise por suspensão e quantificação por HR-CS GF AAS, ou ainda, determinação empregando outra técnica como, por exemplo, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, uma vez que a maioria das amostras não apresenta valores certificados.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A.R. Jacobson, M.B. McBride, P. Baveye, T.S. Steenhuis, *Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils*, Science of the Total Environm., 345 (2005) 191-205.
2. V.N. Mitkin, S.B. Zayakina, V.G. Tsimbalist, A.A. Galizky, *Application of potassium tetrafluorobromate to the rapid decomposition and determination of noble metals in chromites related materials*, Spectrochim. Acta B, 58 (2003) 297-310.
3. N. Petrovic, D. Budelan, S. Cokic, B. Nesic, *The determination of content of gold and silver in geological samples*, J. Serbian Chem. Soc., 66 (2001) 45-52.
4. V.N. Mitkin, S.B. Zayakina, V.G. Tsimbalist, *Sample preparation with the use of oxidative fluoride decomposition and sulfation exemplified by the determination of nobles metals in geological standard reference materials*, J. Anal. Chem., 58 (2003) 16-26.
5. S.Q. Pei, Z.L Fang, *Flame atomic absorption spectrometric determination of silver in geological materials using a flow-injection system with online preconcentration by coprecipitation with diethyldithiocarbamate*, Anal. Chim. Acta, 294 (1994) 185-193.
6. G. Chakrapani, P.L. Mahanta, D.S.R. Murty and B. Gomathy, *Preconcentration of traces of gold, silver and palladium on activated carbon and its determination in geological samples by flame AAS after wet ashing*, Talanta, 53 (2001) 1139-1147.
7. Y. Yuan, X. Guo, *Extractive chromatography on-line preconcentration flow injection flame atomic absorption spectrometric determination of trace silver in geological samples*, Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi = Guang Pu, 18 Issue 5 (1998) 593-596.

8. M.G.R. Vale, N. Oleszczuk, W.N.L. Santos, *Current status of direct solid sampling for electrothermal atomic absorption spectrometry – A Critical review of the development between 1995 and 2005*, Applied Spectroscopy Reviews, 41 (2006) 377- 400.
9. U. Kurfürst, *Solid Sample Analysis*, Springer, Berlin, (1998) 4-11.
10. H. Minami, Q.B. Zhang, H. Itoh, I. Atsuya, *Direct determination of chromium in biological materials by solid-sampling atomic absorption spectrometry: Application of three-point estimation-standard addition method*, Microchem. J., 49 (1994) 126-135.
11. J. Stupar, F. Dollinsek, *Determination of chromium, manganese, lead and cadmium in biological samples including hair using direct electrothermal atomic absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta B, 51 (1996) 665-683.
12. M.G.R. Vale, M.M. Silva, B. Welz, E.C. Lima, *Determination of cadmium, copper and lead in mineral coal using solid using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta B, 56 (2001) 1859-1873.
13. A.F. Silva, B. Welz, A.J. Curtius, *Noble metals as permanent chemical modifiers for the determination of mercury in environmental reference materials using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry and calibration against aqueous standards*, Spectrochim. Acta B, 57 (2002) 2031-2045.
14. A. Sahuquillo, G. Rauret, A. Rehnert, H. Muntau, *Solid sample graphite furnace atomic absorption spectroscopy for supporting arsenic determination in sediments following a sequential extraction procedure*, Anal. Chim. Acta, 476 (2003) 15-24.



15. M.G.R. Vale, M.M. Silva, B. Welz, R. Nowka, *Control of spectral and non-spectral interferences in the determination of thallium in river and sediments using solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry*, J. Anal. Atom. Spectrom., 17 (2002) 38-45.
16. M. Resano, M.A. Belarra, J.R. Castillo, F. Vanhaecke, *Direct determination of phosphorus in two different plastic materials (PET and PP) by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry*, J. Anal. Atom. Spectrom., 15 (2000) 1383-1388.
17. A. Tunçeli, A. R. Türker, *Flame atomic absorption spectrometric determination of silver after preconcentration on Amberlite XAD-16 resin from thiocyanate solution*, Talanta, 51-5 (2000) 889-894.
18. C.T. Camagong, T. Honjo, *Use of dicyclohexano-18-crown-6 to separate traces of silver (I) from potassium thiocyanate in hydrochloric acid media, and determination of the silver by atomic absorption spectrometry*, Anal. Bioanal. Chem., 373-8 (2002) 856-862.
19. S.E. Ghazy, *Determination of trace amounts of silver in natural waters after flotation using mercury (II) sulphide as a coprecipitant and oleic acid as a surfactant*, Indian J. Chem. Techn., 10-5 (2003) 457-461.
20. A. Matsumoto, T. Nakahara, *Determination of silver in steels by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry with gas-phase sample introduction method*, Tetsu To Hagane- J. Iron Steel Inst. Japan, 91-5 (2005) 69-73.
21. T. Ashino, *Sensitive and precise spectrometric determination of ultra-trace elements in metals and alloys with the aid of chemical separation*, Bunseki Kagaku, 53-11 (2004) 1363-1364.

22. D.L.G. Borges, A.J. Curtius, B. Welz, U. Heitmann, *Fundamentos da Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua*, Analytica, 18 (2005) 58-67.
23. B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, *High-Resolution continuum Source Atomic Absorption Spectrometry – The better way to do atomic absorption spectrometry*, Wiley-VCH, Weinheim (2005) 77-88.
24. B. Welz, M. Sperling, *Atomic absorption spectrometry*. 3<sup>a</sup> ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
25. U. Heitmann, M. Schütz, H. Becker-Ross, S. Florek, *Measurements on The Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source Graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array*, Spectrochim. Acta B, 51 (1996) 1095-1105.
26. B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M.G.R. Vale, *High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry – What can we expect?*, J. Brazil. Chem. Soc., 15 (2003) 137-141.
27. H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, R. Weisse, *Influence of spectral bandwidth of the spectrometer on the sensitivity using continuum source AAS*, Fresenius J. Anal. Chem., 355 (1996) 300-303.
28. H. Becker-Ross, S.V. Florek, *Echelle spectrometers and charge-coupled devices*, Spectrochim. Acta B, 52 (1997) 1367-1375.
29. B. Welz, M.G.R. Vale, M.M. Silva, H. Becker-Ross, M. Huang, S. Florek, U. Heitmann, *Investigation of interferences in the determination of thallium in marine sediment reference materials using high resolution continuum-source atomic absorption spectrometry and electrothermal atomization*, Spectrochim. Acta B, 57 (2002) 1043-1055.

30. D.L.G. Borges, *Determinação de elementos traço em carvão por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica*, Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Centro de Ciência Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 71p, 2005.
31. A.F. Silva, D.L.G. Borges, F.G. Lepri, B. Welz, A.J. Curtius, U. Heitmann, *Determination of cadmium in coal using solid sampling graphite furnace high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry*, Anal. Bioanal. Chem., 382 (2005) 1985-1841.
32. A.F. Silva, D.L.G. Borges, B. Welz, M.G.R. Vale, M.M. Silva, A. Klassen, U. Heitmann, *Method development for the determination of thallium in coal using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry with continuum source, high-resolution monochromator and CCD array detector*, Spectrochim. Acta B, 59 (2004) 841-850.
33. D.L.G. Borges, A.F. Silva, A.J. Curtius, B. Welz, U. Heitmann, *Determination of lead in coal using direct solid sampling and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Microchim. Acta, 154 (2006) 101-107.
34. A.S. Ribeiro, M.A. Vieira, A.F. Silva, D.L.G. Borges, B. Welz, U. Heitmann, A.J. Curtius, *Determination of cobalt in biological samples by line-source and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry using solid sampling or alkaline treatment*, Spectrochim. Acta B, 60 (2005) 693-698.